

BLACK PIGMENT COMPOSITION

Publication Number: 04-283275 (JP 4283275 A) , October 08, 1992

Inventors:

- OZAWA KIYOSHI
- NAKATANI ISAO

Applicants

- NATL RES INST FOR METALS (A Japanese Government or Municipal Agency), JP (Japan)

Application Number: 03-069398 (JP 9169398) , March 11, 1991

International Class. (IPC Edition 5):

- C09D-017/00
- A61K-007/00

JAPIO Class:

- 30.1 (MISCELLANEOUS GOODS--- Office Supplies)
- 14.4 (ORGANIC CHEMISTRY--- Medicine)
- 14.7 (ORGANIC CHEMISTRY--- Coating Material Adhesives)

Abstract:

PURPOSE: To prepare the title composition improved in color tone and pigment properties and useful for a coating material, cosmetics, etc., by dispersing iron nitride particles in a (non)aqueous medium in the presence of a surfactant.

CONSTITUTION: The title composition is prepared by dispersing iron nitride particles (e.g. those prepared from iron carbonyl and NH₃) in a (non)aqueous medium (e.g. olive oil) in the presence of a surfactant (e.g. an ethylene oxide-propylene oxide block copolymer) and, if necessary, adding an antioxidant (e.g. butylhydroxyanisol) to the dispersion. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: C, Section No. 1028, Vol. 17, No. 86, Pg. 137, February 19, 1993)

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.
Dialog® File Number 347 Accession Number 3918175

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-283275

(43)公開日 平成4年(1992)10月8日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 D 17/00
A 6 1 K 7/00

識別記号
P U J
N

府内整理番号
6939-4 J
7327-4 C

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数6(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-69398

(22)出願日 平成3年(1991)3月11日

(71)出願人 390002901

科学技術庁金属材料技術研究所長
東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

(72)発明者 小澤 清

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号 科学
技術庁金属材料技術研究所内

(72)発明者 中谷 功

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号 科学
技術庁金属材料技術研究所内

(54)【発明の名称】 黒色系顔料組成物

(57)【要約】

【構成】空化鉄微粒子を界面活性剤によって非水系または水系分散媒に分散させる。

【効果】色調およびその他顔料特性に優れた黒色顔料組成物が提供される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 空化鉄微粒子を界面活性剤によって非水系または水系分散媒に分散させてなることを特徴とする黒色顔料組成物。

【請求項2】 空化鉄微粒子を分散させたコロイドが空化鉄磁性流体である請求項1の組成物。

【請求項3】 非水溶媒、水溶性高分子、水または水溶性アルコール類を分散媒とする請求項1の組成物。

【請求項4】 酸化防止剤を混入させてなる請求項1, 2または3の組成物。

【請求項5】 無機または有機の顔料もしくは色素を混入させてなる請求項1, 2, 3または4の組成物。

【請求項6】 請求項1, 2, 3, 4または5からなる化粧品用顔料組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 この発明は、黒色系顔料組成物に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、各種の成形品、塗料、さらには化粧品等に有用な、色調およびその他の顔料特性に優れた新しい黒色系顔料組成物に関するものである。

【従来の技術とその課題】 従来より各種の分野において多様な色調と特性の顔料が使用されてきている。これらの顔料については、その種類として無機顔料と有機顔料とに分けられ、一般に水、無機試薬、有機溶媒、油類、合成樹脂、可塑剤などに対する不溶性と、良好な分散性が重要な要件となっている。また、その使用面から要求される性質、性能としては、色、レオロジー、耐光性、溶媒・ビヒクルに対する性質などがあげられ、さらにこれらその他に特に化粧品に対して使用されるときには、身体への安全性の問題が加わってくる。このような要件を必要とする従来の顔料のうちの黒色系顔料としては、無機系では黒色酸化物としての Fe_3O_4 (FeO 、 Fe_2O_3)、カーボンブラックなどがあり、有機系ではPig. Black 1 (Aniline Black) などが知られている。このうち、化粧品用として用いられているものは、酸化鉄、カーボンブラックがその大部分を占めている。化粧品用黒色顔料のうち、耐光性および色(明度)に優れているのはカーボンブラックである。つまり、製品が長もちし、かつ魅力的な黒色の発現にはカーボンブラックがなくてはならないものになっている。しかしながら、近年、このカーボンブラックの身体への有害性が指摘されている。カーボンブラックの製造過程において、発癌性が指摘されているベンツピレンが混入することが避けられないことによる。このようなことから、カーボンブラックに代わるものとして空化チタン(TiN)微粒子を用いた黒色顔料なども試作されているが、魅力的な黒色を発現できないなどの問題や、製造上の経済的問題がある。このため、鮮明な黒色を有する優れた特性の化粧品用等の黒色系顔料を良好な経済性において実現することが強く望まれていた。この発明は、このような事情に鑑

10

みてなされたものであり、従来の黒色系顔料の欠点を解消し、上記した通りの新しい黒色系顔料組成物を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】 この発明は、上記の課題を解決するものとして、空化鉄微粒子を界面活性剤によって非水系または水系分散媒に分散させてなることを特徴とする黒色顔料組成物を提供する。また、この発明は、この組成物を化粧品用顔料とすることや、酸化防止剤、無機または有機の顔料や色素をさらに添加することと、さらには空化鉄微粒子を分散させたコロイドが空化鉄磁性流体であることをその一様としている。すなわち、この発明は従来の黒色顔料の欠点を除き、色、レオロジー、耐光性、安全性等に優れた新しい空化鉄微粒子の分散混合物からなる黒色顔料組成物を提供するものである。この発明の背景および前提としては、この発明の発明者による空化鉄磁性流体の製造技術の確立がある。この方法は鉄カーボニルのような金属カーボニルと界面活性剤をケロシンなどの無極性有機溶媒に溶解させ、その溶液中に、たとえばアンモニアガスのような含

20

窒素化合物を導入して加熱し、溶液中で空化鉄のような空化金属微粒子を発生させ、同時に界面活性剤の働きにより、空化金属微粒子を非水溶媒中に分散させ、空化金属微粒子コロイド、あるいは空化金属磁性流体を得る方法である。界面活性剤分子はその親油基を外側にして空化金属微粒子表面に吸着する。その結果、空化金属微粒子はケロシン中に分散化される。またこのような界面活性剤分子の被膜層は微粒子がそれ自身の静磁気力でくつき会って、凝集することを防ぎ、分子的なスペーサーとしての役をする。そのため微粒子は一定の距離以上に接近することはなく、その距離はほぼ界面活性剤の構造と分子量で決まる。この方法では、溶液中で微粒子の核形成と成長が行われるため、微粒子サイズの均一性が保証されて良好なことが特徴である。さらに、その粒径をたとえば6~20ナノメーターの範囲で任意に変えることができる。発明者らはその後観察研究を行った結果、上記の空化金属コロイドのうち、空化鉄コロイドが黒色顔料として優れた色の性質をもっており、空化鉄微粒子のサイズを制御し、分散媒および界面活性剤の種類を選択すれば顔料使用面で要求されるレオロジー、耐光性および溶媒・ビヒクルに対して著しく性質が向上することを解明した。

30

さらに身体への安全性の面では、加熱処理を充分に行うことによって、未反応鉄カーボニルなどの残留物を抑制することができることを確認した。この発明は以上のような研究の結果得られた知見に基づいて完成されたものである。以下、詳しくこの発明の顔料組成物について説明する。まずこの発明の組成物の製造方法について説明すると、顔料組成物は、空化鉄微粒子を、顔料組成物の使用目的、その用途に応じて選択した界面活性剤および分散媒体を用いて分散させるが、その場合、前記した通りの空化鉄微粒子の合成反応と直結し

40

50

て組成物の製造を行ってもよい。すなわち、たとえば化粧品用組成物としては、空化鉄微粒子の原料として鉄カーボニル ($\text{Fe} (\text{CO})_5$) を分散媒としてオリーブ油等に溶解し、界面活性剤としてエチレンオキシド・プロピレンオキシドブロック共重合体等を加え攪拌する。もちろんこの分散媒としてはオリーブ油以外でも純度、皮膚刺激性、皮膚呼吸性、微生物安定性、化学的安定性などの点ですぐれていれば何であってもよく、また、室温で固体であっても合成時の温度(約150°C以上)で液体となるものであればいづれでもよい。たとえば、動植物系油としてはオリーブ油の他にヒマシ油、ヤシ油、スクワランなどがあげられ、鉱物系油としては流動パラフィン、ワセリン、固体パラフィンなどがあげられ、合成油としては合成ポリエーテルなどがあげられる。また、界面活性剤としてはこの場合ノニオン界面活性剤(非イオン性)が好ましく、エチレンオキシド・プロピレンオキシドブロック共重合体以外に、ソルビタン高級脂肪酸エステルに代表されるポリオキシエチレン型や多価アルコールエステル型の界面活性剤などいづれでもよい。合成は前述の気相液相反応法に準じて行う。合成終了後、不活性ガス(たとえばArガス)中で、加熱処理することにより未反応の NH_3 ガスに代表される含窒素化合物を除去し、かつ未反応 $\text{Fe} (\text{CO})_5$ が残留しないことを確認することにより、そのままアイメイキャップ化粧品、一時染毛料用の黒色系顔料として使用できる。またこの場合、特に油脂類の空気中における自動酸化を防ぐ目的で、酸化防止剤を合成終了後に添加することも効果的である。酸化防止剤としては、BHA(ブチルヒドロキシアニソール)、BHT(ブチルヒドロキシトルエン)、没食子酸エステル類、NDGA(ノルジヒドログアイアレチン酸)、チオジプロピオン酸およびそのエステル類、トコフェロールなどのいづれでもよい。また、水溶性の空化鉄黒色顔料の製造も可能である。この製造方法は以下のとおりである。空化鉄コロイドに両親媒性溶媒(たとえばアセトン)を加え、振とうすることにより空化鉄微粒子は凝集し沈澱する。これを水洗いし、水またはグリセリンなどの水溶性アルコールまたは水溶性高分子中に分散させる。水中に分散させる場合は、イオン性界面活性剤を加える。たとえば、アニオン界面活性剤としてはラウリン酸ナトリウムなどの高級脂肪酸石けん、オイレルアルコール硫酸ナトリウムなどの高級アルコール硫酸エステル塩、モノアルキルスルホカハク酸塩などのスルホン酸塩および高級アルコールリン酸エステルなどであり、カチオン界面活性剤としてはアルキルトリメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩などであり、両性界面活性剤としてはカルボン酸型、イミダゾリン誘導体などである。水溶性高分子としては、身体への安全性が高いこと、可能なかぎり無味・無色・無臭であること、熱・光・微生物などで分解されないことなどの条件を満足していれば何であってもよ

く、たとえば、天然物としてはクインシードガム、キサテインガムなどがあげられ、半合成物としてはメチセルロースなどのセルロース誘導体、アルギン酸プロピレングリコールエステルなどのアルギン酸系などがあげられ、合成物としてはポリビニルアルコールなどのビニル系などがあげられ、無機物としてはベントナイトなどがあげられる。以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【実施例】実施例1

10 $\text{Fe} (\text{CO})_5$ 130 g、エチレンオキシド・プロピレンオキシドブロック共重合体 $\text{HO} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_m (\text{CH}_3 \text{CHCH}_2 \text{O})_n (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_{m'} \text{H}$ 、
 $(m+n+m')=20$ 、 $n=15$ 15 gをオリーブ油 60 gに溶解し、 NH_3 ガスを300cc/min流しながら気相液相法により加熱・反応させた。反応は90°Cで2時間、その後190°Cで2時間とし、このサイクルを5回行った。反応終了後、Arガスを500cc/min流しながら、約195°Cで1時間熱処理を行った。その結果、電子顕微鏡観察などから直径約80 Åの Fe_3N 微粒子コロイドが得られた。MSおよびGC-MSによる分析の結果、このコロイド中からは $\text{Fe} (\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}_2 (\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3 (\text{CO})_{12}$ および NH_3 は検出されず、ベンツビレンに代表される縮合多環芳香族類も検出されなかった。この方法で得られた空化鉄微粒子コロイド溶液は、鮮明な黒色を有しており、木綿、紙および皮ふに塗布した実験では、着色力、隠蔽力とともにすぐれており、木綿、紙の場合その鮮明な黒色は1年以上にわたって保持され、皮ふに塗布した場合水に対して洗い流されることはなかった。

実施例2

実施例1と同様にして、空化鉄微粒子コロイドを作製した。体積比で、このコロイド100に対してアセトン50を加え、振とうすることによって空化鉄微粒子が凝聚し、沈殿物が得られた。これを口過したのち、アセトンついで热水で洗浄した。この沈殿物約10 gを室温で液状であるポリビニルアルコール約50 gに分散させると良好な空化鉄微粒子コロイドが得られた。また、水30 gにジアルキルジメチルアンモニウムクロリド約20 gを溶解した水溶液に上記沈殿物を分散させた場合にも良好な空化鉄微粒子コロイドが得られた。これらの水溶性空化鉄微粒子コロイドを皮ふに塗布したところ、洗顔用石けん(高級脂肪酸石けん)と水で簡単に洗い流すことができた。

実施例3

実施例2で作製した水を分散媒とした空化鉄微粒子コロイド約10 gに対し、ウルトラマリンブルー約0.5 gを添加したところ青味がかった黒色をした良好なコロイド溶液が得られた。

実施例4

実施例1で作製した空化鉄微粒子コロイド5 gに対し薬

5

用スカーレット（赤色501号）約0.05gを溶解したところ、わずかに赤味がかった黒色をした良好なコロイド溶液が得られた。

【発明の効果】この発明により、以上詳しく述べた通り、以下の通りの優れた効果が実現される。

(1) 極めて暗い明度をもった黒色顔料が得られ、特にこれを化粧品として利用した場合、魅力的な黒色の発現が可能である。

(2) 酸化チタン、酸化鉄あるいはウルトラマリンブルーなどの無機顔料あるいは薬用スカーレット（赤色501号）、アリズリンパープルSS（紫色201号）などのタール色素を混合することにより、黒褐色あるいは青みがかった黒色などに色調を変化させることができるのである。

(3) 分散媒として適当な有機溶媒を選ぶことにより

10

6

水に対して安定となり、水により落ちにくい性質をもたせることができる。

(4) 分散媒として水または水溶性アルコール（グリセリンなど）または水溶性高分子を選ぶことにより、水でもって簡単に洗い流すことが可能である。

(5) 大気に暴露した状態でも1年以上にわたり、製造時と比べて色、粘性、化学的性質において変化がない。

(6) 皮ふに対して着色力、隠蔽力とともにすぐれかつ身体に安全である。

(7) 原料が安価で多量生産が可能である。
これらの特徴によって、たとえば、アイメイキャップ化粧品用黒色系顔料、一時染毛料用黒色系顔料、印刷インキ用黒色系顔料、絵具用、クレヨン用黒色系顔料等として有用な新しい顔料組成物が提供される。